

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-216274

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl.

C09D 7/12

(21)Application number : 06-007860

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.1994

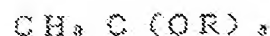
(72)Inventor : TAKIZUKA NORIKAZU
OSHIBE YOSHIHIRO
OMURA HIROSHI

(54) HIGHLY HYDROPHILIC COATING COMPOSITION AND COATING METHOD USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a highly hydrophilic coating composition containing a specific orthoacetic acid ester and a highly hydrophilic coating material at specific ratios and giving a coating film having excellent appearance without causing the whitening of the film by decomposing and removing water adsorbed in the evaporation of the solvent during the coating process or after the film-forming process.

CONSTITUTION: This coating composition is produced by compounding (A) a highly hydrophilic coating material containing (i) a hydrophilic resin and (ii) a hydrophilic solvent with (B) an orthoacetic acid ester of formula (R is methyl or ethyl) at a weight ratio (A:B) of 100:(1-50). Preferably, the monomer constituting the component (i) is a 2-hydroxyalkyl (meth)acrylate wherein the alkyl has a small carbon number, the component (ii) is ethylene glycol monomethyl ether, etc., and the component B is methyl orthoacetate, etc.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A high hydrophilic nature coating composition, wherein it is a high hydrophilic nature coating composition containing orthoacetate ester expressed with the following general formula-

ization 1 by high hydrophilic coating material containing hydrophilic resin and a hydrophilic solvent and content ratios of a high hydrophilic coating material and orthoacetate ester are 100:1-50 in a weight ratio.

[Formula 1]



In an upper type, R shows a methyl group or an ethyl group.

[Claim 2] A coating method using a high hydrophilic nature coating composition forming a coat which painted the high hydrophilic nature coating composition according to claim 1 to the body to be painted, and by which a white blush mark was prevented in a body surface to be painted.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the coating method using the high hydrophilic nature coating composition and it which are applied to a resin material, glass, steel plate material, etc. In more detail, it is adapted also for all the paint techniques, and is related with the coating method using the high hydrophilic nature coating composition and it which can form the good coat of appearance under the broad humidity environment at the time of paint.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the high hydrophilic coating material containing hydrophilic resin and a hydrophilic solvent paints under the environment where relative humidity is high, a coat will become easy to produce a white blush mark. Although it is [the hydrophilic resin especially contained in a high hydrophilic coating material] affinitive to water, when it is not perfect water solubility, the white blush mark of a coat becomes remarkable.

[0003] The case where paint of a high hydrophilic coating material is performed especially by spray painting tends to produce the white blush mark of a coat in the various paint techniques. This is that the regurgitation and the atomized high hydrophilic coating material serve as large microatomization mist of surface area from a spray gun, and is for the opportunity of contact with the water in the air to increase. And the paint mist with large surface area is for moisture to condense by the increase of the amount of solvent volatilization, and the endothermic accompanying solvent volatilization.

[0004] The surrounding air is cooled below at the dew point, moisture is condensed, and albinism is made to start, when latent heat is taken and temperature falls by solvent evaporation during setting before also drying the coat formed by paint. Therefore, about paint of a high hydrophilic coating material, there was a problem that below 50%RH had to control the relative humidity of paint environment below to 40%RH preferably.

[0005] The technique of blending the hydrophobic solvent which does not have hygroscopicity at one side as a diluting solvent is taken, and the dissolution of hydrophilic resin will be barred, a lot of combination is difficult and the effect is also small. The hydrophilic solvent of a high boiling

point is blended and the technique of suppressing the moisture absorption accompanying solvent evaporation is also taken. However, a problem will be produced by the hydrophilic nature of a solvent itself [resin itself or / its] in this case in the hardness of the coat that effect is also few, and there are few amounts of volatilization of the solvent from the coat after desiccation conversely, and according to remains of retarder thinner, adhesion, and endurance.

[0006] This invention is made paying attention to the problem which exists in such conventional technology. That is, the place made into the purpose of this invention conquers the fault which a high hydrophilic coating material has, and does not choose the paint technique under high humidity environment, but there is in providing a high hydrophilic nature coating composition with good appearance from which a coat white blush mark does not arise, and the coating method using it. There is a place made into other purposes in providing the high hydrophilic nature coating composition in which the coat which a problem does not produce in hardness, adhesion, and endurance is formed, and the coating method using it.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This artificer noted carrying out decomposition removal of the moisture to which it sticks at the time of paint and solvent evaporation after membrane formation by a specific ingredient combined with a paint, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to attain said purpose. And the paint technique is not chosen, but paint of a high hydrophilic coating material is enabled also under broad humidity environment, and it finds out that a coat which is satisfactory in outstanding appearance, hardness, and endurance is obtained, and came to complete this invention.

[0008] Namely, a high hydrophilic nature coating composition of the invention according to claim 1, It is a high hydrophilic nature coating composition containing orthoacetate ester expressed with said general formula-ization 1 by high hydrophilic coating material containing hydrophilic resin and a hydrophilic solvent, and is characterized by content ratios of a high hydrophilic coating material and orthoacetate ester being 100:1-50 in a weight ratio.

[0009] In a coating method using a high hydrophilic nature coating composition of the invention according to claim 2, said high hydrophilic nature coating composition according to claim 1 is painted to the body to be painted, and a coat by which a white blush mark was prevented in a body surface to be painted is formed.

[0010] Hereafter, this invention is explained in detail. Hydrophilic resin contained in a high hydrophilic coating material used for this invention contains in a water soluble organic solvent the dissolution or all things that are distributed stably. As a monomer component which forms this hydrophilic resin. For example (meta), plaque cell FA-1 which made 1-4 mol of epsilon-caprolactones add to acrylic acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), and 1 mol of acrylic acid (meta) 2-hydroxyethyl, FM-1, FM-4 More than [is Daicel Chemical Industries, Ltd. make and trade name]. Which hydroxyl content radical polymerization nature monomer, acrylic acid (meta) methoxy ethylene glycol, (Meta) Acrylic acid methoxy diethylene glycol, acrylic acid (meta) methoxy tetraethylene glycol, (Meta) Low-grade alkoxy alkylene glycol content radical polymerization nature monomers, such as acrylic acid methoxy propylene glycol, (Meta) Epoxy group content radical polymerization nature monomers, such as metaglycidyl acrylate, (Meta) Acrylamide, N-methyl(meta) acrylamide, N,N-dimethyl(meta) acrylamide, Radical polymerization nature unsaturated carboxylic acid, such as amide group content radical polymerization nature monomers, such as N-methylol(metha)acrylamide, acrylic acid (meta), itaconic acid, maleic acid, and crotonic acid, and such alkali metal salt, ammonium salt, organic amine salt, etc. are raised.

[0011] Since what has a carbon number of an alkyl group of acrylic acid (meta) 2-hydroxyalkyl few among these monomers has high hydrophilic nature, it is preferred. Similarly acrylic acid methoxy-among low-grade alkoxy alkylene glycol content radical polymerization nature monomers ethylene glycol is more preferred than a point of hydrophilic nature. Although radical polymerization nature unsaturated carboxylic acid is also more preferred than a point of hydrophilic nature, especially (meta) acrylic acid is still more preferred in respect of polymerization nature. And randomness of a polymer more than a kind of these monomers, or these and radical polymerization nature monomers other than these, a block, a graft copolymer, etc. are used.

[0012]It adds to the aforementioned hydrophilic resin and high hydrophilic coating materials of this invention are the hydrophilic melamine resin curing agent 303, for example, Cymel, Cymel 325, and Cymel 327. More than [is Mitsui Cyanamid make and trade name]. A blocking isocyanate curing agent etc. by which the mask was carried out with active hydrogen compounds, such as a hydrophilic urea resin hardening agent, alcohol, phenol, caprolactam, and oxime, may be used together.

[0013]Next, the hydrophilic solvent contained in a high hydrophilic coating material refers to what is uniformly dissolved in water by arbitrary ratios. As this hydrophilic solvent, for example Methanol, ethanol, isopropanol, Lower alcohol system solvents, such as n-butanol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, Glycol ether system solvents, such as propylene glycol monomethyl ether, Amide series solvents, such as ketones, such as ester solvents, such as methyl acetate, ethyl acetate, and butyl acetate, acetone, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, a formamide, and dimethylformamide, etc. are raised.

[0014]Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, and propylene glycol monomethyl ether are [among these] preferred. It is because these have the infinite solubility over water, and the solubility of resin is high and it has a vapor rate and the boiling point which were moreover suitable for paint baking.

[0015]0.5 to 80:99.5-20 is preferred for a content ratio of hydrophilic resin and a hydrophilic solvent which are contained in a high hydrophilic coating material at a weight ratio. When a content ratio of less than 0.5 and a hydrophilic solvent exceeds 99.5 in a content ratio of hydrophilic resin, viscosity of a high hydrophilic coating material becomes low too much, and it becomes easy to generate Yori and dripping in a coat. On the other hand, by a content ratio of hydrophilic resin exceeding 80, when a content ratio of a hydrophilic solvent is less than 20, viscosity of a high hydrophilic coating material becomes high too much, and the leveling nature of a coat is inferior.

[0016]In the case of spray painting, the range of 10-45:90-55 is preferred for a content ratio of this hydrophilic resin and hydrophilic solvent at a weight ratio. A rate of hydrophilic resin tends to produce contamination of air bubbles by a spray with Yori of a coat, and dripping in less than ten. On the other hand, when a rate of hydrophilic resin exceeds 45, in desiccation of paint mist by a spray, mobility becomes scarce early, and the leveling nature of a coat is inferior.

[0017]Next, in this invention, orthoacetate ester contained in a high hydrophilic coating material is shown in said general formula-ization 1, and is specifically orthomethyl acetate and orthoethyl acetate. And these one-sort independence or two sorts are used, using together. These [both] are hydrophilic nature, they fully dissolve hydrophilic resin and a hydrophilic solvent, react to moisture which absorbed moisture at the time of paint and solvent evaporation of a coat promptly, and act as a kind of dehydrator into which water is made to decompose.

[0018]Under the present circumstances, in the case of orthomethyl acetate, a reaction with water generates methanol and methyl acetate, a reaction with water generates ethanol and ethyl acetate, and, as for the case of orthoethyl acetate, these output also dissolves hydrophilic resin and a hydrophilic solvent. A coat to which a white blush mark by moisture of a coat after desiccation is suppressed, and it excels in appearance by this, and hardness, adhesion, and endurance are not reduced is formed.

[0019]On the other hand, if a carbon number of an alkoxy group of orthoacetate ester becomes three or more, at temperature near a room temperature, since a reaction with moisture does not occur promptly, a function as a dehydrator will be inferior, and an effect over a white blush mark of a coat will not be accepted. Thus, as a compound which can fully exhibit a function as a dehydrator and can prevent a white blush mark of a coat, orthomethyl acetate or orthoethyl acetate shown by said general formula-ization 1 is the most preferred.

[0020]In this invention, content ratios of a high hydrophilic coating material and orthoacetate ester are 100:1-50 in a weight ratio. When a content ratio of a high hydrophilic coating material and orthoacetate ester is less than 100:1 and relative humidity is painted under high environment, the amount of orthoacetate ester required to decompose moisture which absorbed moisture is not enough, and a coat after desiccation becomes easy to produce a white blush

mark.

[0021]On the other hand, when a blending ratio of a high hydrophilic coating material and orthoacetate ester exceeds 100:50, the volatility of orthoacetate ester itself and methanol which is output, ethanol, methyl acetate, and ethyl acetate is too high. For this reason, when the leveling nature of a coat is inferior and especially orthomethyl acetate is used independently, since this self and output are low-boiling points comparatively, a coat tends to dry only the surface and may produce the remains of defoaming of a solvent, and a defect of paint film appearance of a support depending on a drying condition of a coat.

[0022]A combination order of hydrophilic resin in a high hydrophilic nature coating composition of this invention, a hydrophilic solvent, and orthoacetate ester may be which order besides [which blends orthoacetate ester with hydrophilic resin, and adds a hydrophilic solvent to it] an order.

[0023]Hydrophilic resin, a hydrophilic solvent, and various additive agents, such as paints, a curing catalyst, a leveling agent, an ultraviolet ray absorbent, and light stabilizer, can also be blended with a high hydrophilic coating material used in this invention besides an orthoacetate ester ingredient.

[0024]Next, a coating method of a high hydrophilic nature coating composition is explained. In a coating method of this invention, the above high hydrophilic nature coating compositions are painted to the body to be painted, and a coat by which a white blush mark was prevented is formed in a body surface to be painted. There is no restriction in particular about the paint technique of a high hydrophilic coating material used in this invention. The air spray method, a rotation atomized-spray-painting method, electrostatic spray painting, a spin coat method, the roll coat method, the film applicator method, the bar coating-machine method, the flow coat method, a dip coating method, a brush painting method, etc. are adopted. A spin coat method is the method of carrying a paint on the body to be painted, rotating the body to be painted, and forming a coat uniformly all over the body to be painted according to a centrifugal force. The film applicator method is the method of lengthening to the front and painting, forcing both ends of a film applicator which pours out a paint on the body to be painted and makes a reverse concave on the body to be painted.

[0025]Generally, spray painting tends to produce a coat white blush mark, and especially spray painting of a high hydrophilic coating material in the bottom of high humid environment is difficult in many cases. On the other hand, according to the coating method of this invention, a coat which has the good appearance which does not have a white blush mark under high humid environment is obtained. Therefore, it is suitable for a coating method which makes a high hydrophilic nature coating composition an atomization state by a spray painting method, and paints it in this invention.

[0026]The body in particular that is the target of paint to be painted is not limited, for example, metallic materials, such as transparent plates, such as a polycarbonate board, a glass plate, and a polymethylmethacrylate board, other resin materials, a glass material, and steel plate material, pottery material, etc. are raised.

[0027]There is no restriction in particular also about paint environment of a high hydrophilic coating material where it is used in this invention, and the usual coating booth can use it as it is. Paint under high humidity environment whose relative humidity is a 90%RH grade especially in this invention is also possible. Especially paint environmental temperature has a tendency which is inferior in the leveling nature of a coat, and a white blush mark of a coat has paint environmental temperature of 20 to 30 °C desirably preferred [environmental temperature] under paint environment of 15 °C or less, 35 °C from 15 °C, although it is unrelated.

[0028]In addition, in a 50-180 °C temperature requirement, a for [5 to 60 minutes] grade is preferred for desiccation of a high hydrophilic coating material and printing curing conditions which are used in this invention. However, when melamine resin is used for a hardening agent, a 120-180 °C temperature requirement is suitable. When a blocking isocyanate is used, curing temperature is set up according to dissociation temperature of a blocking agent, but for 10 to 60 minutes is usually suitable at 140-180 °C. In the case of dry printing on a resin base material, setting out of curing temperature below heat deflection temperature of a substrate is required.

[0029]

[Example]Next, a synthetic example, an example (manufacture of a coating composition, coating method), and a comparative example explain this invention still more concretely. The coat performance was measured by the following methods.

(1) The existence of the white blush mark of a coat milkiness nature completion coat was checked by viewing, what a white blush mark is accepted to in that a white blush mark is accepted to be to not less than 10% of area of a completion coat even when it is small in x and less than 10% of area was made into **, and what a white blush mark is not accepted to at all was made into O.

(2) The leveling nature of the coat leveling nature completion coat was checked by viewing, what is inferior in the smooth nature of a coat was made into x, and the completely smooth coat was made into O.

(3) It measured by the film hardness JIS K-5400 (1990) 8.4.2 hand-lacing method.

(4) It measured by the adhesion JIS K-5400 (1990) 8.5.2 squares tape method.

(5) Endurance methanol was infiltrated into gauze, rubbing (friction) of ten round trips was performed to the coat, what is dissolved even when coats are few was made into x, and what is not dissolved at all was made into O.

(Composition of the synthetic example 1 and the hydrophilic resin solution A-1) Heating churning was carried out, having taught ethylene-glycol-monoethyl-ether 42 weight section and methyl-isobutyl-ketone 18 weight section, and blowing nitrogen gas into the flask provided with the agitator, the thermometer, the reflux condenser, and the dropping funnel. And after amounting to 120 **, they are methacrylic acid 2-hydroxyethyl 20 weight section, dimethylacrylamide 16 weight section, the amount part of acrylic acid duplexs, and the par butyl O. [The Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade names, t-butylperoxy-2-ethylhexanoate] 2 hours was required and the monomer mixture which consists of an amount part of duplexs was dropped.

[0030]After the end of dropping, after continuing heating churning for further 2 hours, it cooled, and the resin solution A-1 which is a random copolymer of 40% of a heating residue was obtained. Although it was clear from the structure of a monomeric organization unit that this resin's it is hydrophilic resin, since it dissolved easily when resin was thrown in in [after removing the solvent in a resin solution] ethanol, it was checked that A-1 is hydrophilic resin.

(Composition of the synthetic example 2 and the hydrophilic resin solution A-2) Ethylene-glycol-monomethyl-ether 50 weight section was taught to the reactor used by composition of the synthetic example 1, and heating churning was carried out, blowing nitrogen gas. After amounting to 70 **, ethylene-glycol-monomethyl-ether 10 weight section, 2 hours was required, the monomer mixture which consists of the amount part of polymeric peroxide duplexs expressed with the following general formula-ization 2, N-methylolacrylamide 5 weight section, dimethylacrylamide 10 weight section, and methacrylic acid 2-hydroxyethyl 8 weight section was dropped, and the reaction was performed for further 2 hours.

[0031]After that, further, 30 minutes was required and the monomer mixture which consists of ethylene-glycol-monomethyl-ether 10 weight section, methyl methacrylate 4 weight section, and acrylic acid 1 weight section was dropped. And it cooled, after performing a reaction at 75 ** for 5 hours, and the hydrophilic resin solution A-2 which is a block copolymer of 30% of a heating residue was obtained.

[0032]

[Formula 2]

- (CO (CH₂) , COO (C, H, O) , CO (CH₂) , COOO) , -

[0033](Composition of the synthetic example 3 and the hydrophilic resin solution A-3)

Propylene-glycol-monomethyl-ether 50 weight section was taught to the reactor used in the synthetic example 1, and heating churning was carried out, blowing nitrogen gas. After amounting to 85 **, and propylene-glycol-monomethyl-ether 10 weight section, T-butylperoxyoctanoate 1.5 weight section, t-butylperoxy methacryloxyethyl carbonate 1.5 weight section, 2 hours was required, the monomer mixture which consists of N-methylolacrylamide 2.5 weight section, dimethylacrylamide 12 weight section, and methyl methacrylate 7 weight section was dropped, and the reaction was performed for further 7 hours.

[0034]30 minutes was required and the monomer mixture which heats to 110 °C and consists of propylene glycol 10 weight section, acrylic acid 0.5 weight section, and methyl methacrylate 5 weight section further after that was dropped. Then, it cooled, after performing a reaction for 7 hours, and the hydrophilic resin A-3 which is a graft copolymer of 30% of a heating residue was obtained.

(Example 1, the example of manufacture of a high hydrophilic nature coating composition)

Orthoacetate ester was mixed in the blending ratio shown in Table 1 to paint 100 weight section obtained by mixing a hardening agent and a curing catalyst in the blending ratio shown in Table 1 by a solid content ratio, respectively to the hydrophilic resin obtained in the synthetic example 1, the synthetic example 2, and the synthetic example 3. It diluted, as it had been 20 seconds at the temperature of 20 °C in ford cup No.4 using the diluting solvent which shows the obtained solution in Table 1, and the high hydrophilic coating material was prepared.

[0035]For example, the high hydrophilic coating material B-1 was manufactured as follows. The hydrophilic resin solution A-1 Namely, 200 weight sections (resin drained-weight 80 weight section), Five weight sections and three weight sections of orthomethyl acetate were mixed for the curing catalyst solution made to dissolve 25 weight sections (solid content 20 weight section) and PTSA0.5 weight section for Cymel 325 in ethylene-glycol-monomethyl-ether 4.5 weight section. And it diluted, as it had been 20 seconds at the temperature of 20 °C with ethylene glycol monomethyl ether ford cup No.4, and the high hydrophilic coating material B-1 was obtained. The blending ratio of a high hydrophilic coating material and orthomethyl acetate was [the content ratio of 100:1, hydrophilic resin, and a hydrophilic solvent of this high hydrophilic coating material B-1] 43:57 in the weight ratio at the weight ratio. In addition, the high hydrophilic coating material B-2 to B-12 was prepared by the presentation similarly shown in Table 1. The content ratio of the hydrophilic resin in these quantities hydrophilic coating material and a hydrophilic solvent was shown in Table 1.

[0036]The trade name in Table 1 and a cable address mean the next, and show the characteristic of a diluting solvent below.

Cymel 325 : The Mitsui Cyanamid make, trade names, a hydrophilic melamine resin curing agent, 80% of resin-solid-content Cymel 303 : The Mitsui Cyanamid make, a trade name, A hydrophilic melamine resin curing agent, 100% of the resin solid content PTSA : Para toluenesulfonic acid 1 hydrate, 100% of purity ethylene glycol monomethyl ether : A hydrophilic solvent, 125 °C of boiling point ethylene glycol monoethyl ether : A hydrophilic solvent, 135 °C of boiling-point propylene glycol monomethyl ether: A hydrophilic solvent, a 120 °C of boiling point methyl-isobutyl-ketone:hydrophilic solvent and 116 °C of boiling point diethylene glycol monobutyl ether:high boiling point hydrophilic solvent and 230 °C of boiling point toluene:hydrophobic solvent, 111 °C of boiling points [0037]

[Table 1]

高親水性塗料	親水性樹脂 (固形分重量部)	硬化剤 (固形分重量部)	硬化触媒 (固形分重量部)	オルト酢酸エステル (重量部/対塗料100重量部)	希釈溶剤	親水性樹脂： 親水性溶剤
B-1	A-1 80	チチル325 20	PTSA 0.5	オルト酢酸ノル 1	エチレングリコール モノエチルエーテル	43 : 57
B-2	A-1 90	チチル303 10	PTSA 0.5	オルト酢酸エチル 20	エチレングリコール モノエチルエーテル	43 : 57
B-3	A-2 100	—	PTSA 0.3	オルト酢酸ノル 3	エチレングリコール モノエチルエーテル	25 : 75
B-4	A-2 90	チチル303 10	PTSA 0.5	オルト酢酸ノル 15	エチレングリコール モノエチルエーテル	25 : 75
B-5	A-2 100	—	PTSA 0.3	オルト酢酸エチル 50	エチレングリコール モノエチルエーテル	27 : 73
B-6	A-3 100	—	PTSA 0.3	オルト酢酸エチル 30	メチルイソブチル ケトン	13 : 87
B-7	A-3 100	—	PTSA 0.3	オルト酢酸ノル 10	プロピレングリコール モノメチルエーテル	18 : 82
B-8	A-1 80	チチル325 20	PTSA 0.5	—	エチレングリコール モノエチルエーテル	30 : 70
B-9	A-1 90	チチル303 10	PTSA 0.5	—	ジエチレングリコール モノエチルエーテル	26 : 74
B-10	A-1 90	チチル303 10	PTSA 0.5	—	トルエン	20 : 80
B-11	A-2 100	—	PTSA 0.3	オルト酢酸エチル 0.5	エチレングリコール モノエチルエーテル	25 : 75
B-12	A-3 100	—	PTSA 0.3	オルト酢酸ノル 55	メチルイソブチル ケトン	15 : 85

[0038]As shown in Table 1, the high hydrophilic coating material B-1 to B-7 is a coating composition of this invention. And the content ratios of hydrophilic resin and a hydrophilic solvent are 13-43:87-57 in a weight ratio.

[0039]On the other hand, orthoacetate ester does not contain the high hydrophilic coating material B-8 to B-12, or the content exceeds less than one weight section or 50 weight sections to paint 100 weight section.

It is a thing besides the range of this invention.

Spray painting was performed so that dry membrane thickness might be set to 10 micrometers under each paint temperature-and-humidity environment which shows the high hydrophilic coating material shown in Table 1 on (Examples 2-11 and the comparative examples 1-7) next a polycarbonate board, or a glass plate in Table 2. And after performing setting for 10 minutes under the environment, stoving was carried out for 40 minutes at 125 **, and the specimen was obtained. Paint film appearance and film properties were investigated about the obtained specimen. The result is shown in Table 2.

[0040]The cable address in Table 2 expresses the meaning of the following.

PC: Polycarbonate [0041]

[Table 2]

	高親水性塗料	塗装環境 温度湿度	塗料 基材	白化 性	パン ド 性	硬度	密着性	耐久性
実施例 2	B-1	20℃、55%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 3	B-2	25℃、60%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 4	B-3	20℃、55%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 5	B-3	20℃、55%RH	#51	○	○	H	100/100	○
実施例 6	B-3	25℃、72%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 7	B-4	25℃、72%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 8	B-5	25℃、72%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 9	B-5	30℃、85%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 10	B-6	20℃、55%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 11	B-7	25℃、72%RH	PC	○	○	H	100/100	○
比較例 1	B-8	20℃、55%RH	PC	×	○	H	100/100	○
比較例 2	B-9	20℃、55%RH	PC	○	○	B	85/100	×
比較例 3	B-9	25℃、72%RH	PC	×	○	B	98/100	×
比較例 4	B-10	25℃、87%RH	PD	△	×	H	100/100	○
比較例 5	B-11	20℃、55%RH	PC	△	○	H	100/100	○
比較例 6	B-11	20℃、55%RH	#52	△	○	H	100/100	○
比較例 7	B-12	25℃、72%RH	PC	○	×	H	100/100	○

[0042]As shown in Table 2, according to the coating method using the high hydrophilic nature coating composition of Examples 2~11, while a coat white blush mark is prevented, the leveling nature of a coat is also good also under high humidity environment. And it excels also in the hardness, adhesion, and endurance of the coat.

[0043]To it, in the comparative example 1, since orthoacetate ester was not contained, the white blush mark of the coat arose. In the comparative example 2, although the white blush mark of a coat is suppressed by using the hydrophilic solvent of a high boiling point as a diluting solvent even if it does not contain orthoacetate ester, when the paint under high humidity environment is performed further, the white blush mark of a coat arises in the comparative example 3. In both these comparative examples 2 and the comparative example 3, film hardness, adhesion, and endurance are inferior by remains of the retarder thinner into the coat after desiccation.

[0044]Orthoacetate ester is not contained in the comparative example 4, but although a white blush mark is slightly suppressed by using a hydrophobic solvent without hygroscopicity as a diluting solvent, when the solubility to the hydrophilic resin of a hydrophobic solvent is inferior, the leveling nature of the coat is inferior. In the comparative example 5 and the comparative example 6, the orthoacetate ester loadings to a high hydrophilic coating material have become less than 100:1, and the white blush mark of the coat is not fully suppressed in connection with this. In the comparative example 7, the orthoacetate ester loadings to a high hydrophilic coating material are over 100:50, and the support has occurred in the coat [nature / of a coat / leveling].

[0045]Technical ideas other than the claim grasped from said example are indicated below with an effect.

(1) The hydrophilic coating composition according to claim 1, wherein the content ratios of hydrophilic resin and a hydrophilic solvent are 10~45:90~55 in a weight ratio. By constituting in this way, the contamination of air bubbles and desiccation at the time of spray painting can be prevented, and the coat excellent in physical properties, such as appearance, can be formed.

(2) A coating method using the high hydrophilic nature coating composition according to claim 2 making a high hydrophilic nature coating composition into an atomization state by a spray

painting method, and painting to a coated object. By this composition, it can paint, even if relative humidity is under the high humid environment of 90%, and the coat obtained does not have a white blush mark, and it excels in appearance or endurance.

[0046]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above, according to this invention, the following outstanding effects are done so. That is, according to the invention according to claim 1, the coat which was excellent in the appearance from which a coat white blush mark does not arise is obtained by carrying out decomposition removal of the moisture to which it sticks at the time of paint and the solvent evaporation after membrane formation. And the coat which a problem does not produce in hardness, adhesion, and endurance is formed.

[0047]According to the invention according to claim 2, even if it is under high humidity environment, a white blush mark is prevented and the good coat of appearance is formed in a body surface to be painted. Therefore, according to this invention, in fields as which the especially outstanding paint film appearance is required, such as home electronics, a construction sheathing material, and autoparts, that effect can fully be demonstrated.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216274

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 9 D 7/12識別記号
P S L

序内整理番号

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-7660

(22) 出願日 平成6年(1994)1月27日

(71) 出願人 000004341
日本油脂株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 滝澤 典和
愛知県平田市花園町2-10-5

(72) 発明者 押部 俊宏
愛知県知多郡武豊町字鹿子田7

(72) 発明者 大村 博
愛知県知多郡武豊町字六貫山5-3-1

(74) 代理人 弁理士 恩田 博宣

(54) 【発明の名称】 高親水性塗料組成物及びそれを用いた塗装方法

(57) 【要約】

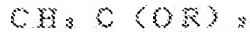
【目的】 高湿度環境下においても塗装手法を選ばず、塗膜白化の起こらない外観の良好な高親水性塗料組成物及びその塗装方法を提供する。また、硬度、密着性及び耐久性において問題の生じない塗膜が形成される高親水性塗料組成物及びその塗装方法を提供する。

【構成】 高親水性塗料組成物は、親水性アクリル系重合体などの親水性樹脂及びエチレングリコールモノエチルエーテルなどの親水性溶剤を含む高親水性塗料に、オルソ酢酸メチル又はオルソ酢酸エチルを含有する。そして、高親水性塗料とオルソ酢酸エステルとの含有割合が重量比で100:1〜50である。また、この高親水性塗料組成物をポリカーボネート板などの被塗装体に対して塗装し、被塗装体表面に白化が防止され外観の良好な塗膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性樹脂及び親水性溶剤を含む高親水性塗料に、下記一般式1で表されるオルソ酢酸エステルを含有する高親水性塗料組成物であって、高親水性塗料とオルソ酢酸エステルとの含有割合が重量比で100:1〜50であることを特徴とする高親水性塗料組成物。

【化1】



上式においてRはメチル基又はエチル基を示す。

【請求項2】 請求項1に記載の高親水性塗料組成物を被塗装体に対して塗装し、被塗装体表面に白化が防止された塗膜を形成することを特徴とする高親水性塗料組成物を用いた塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、樹脂材料、ガラス、銅板材料などに適用される高親水性塗料組成物及びそれを用いた塗装方法に関するものである。さらに詳しくは、あらゆる塗装手法にも適応し、塗装時の幅広い湿度環境下においても外観の良好な塗膜を形成できる高親水性塗料組成物及びそれを用いた塗装方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】親水性樹脂及び親水性溶剤を含有した高親水性塗料は相対湿度の高い環境下で塗装をすると塗膜は白化を生じ易くなる。特に、高親水性塗料に含有される親水性樹脂が水に対して親和性はあるものの、完全な水溶性ではない場合に塗膜の白化は顕著となる。

【0003】また、各種塗装手法の中で、特にスプレー塗装で高親水性塗料の塗装を行う場合が最も塗膜の白化を生じ易い。これは、スプレーガンから吐出、霧化された高親水性塗料が表面積の大きい微粒化ミストとなることで、空気中の水との接触の機会が増すためである。しかも、表面積の大きい塗料ミストは溶剤揮発量が増し、溶剤揮発に伴う吸熱により水分が凝縮するためである。

【0004】また、塗装により成膜された塗膜も乾燥前のセッティング中に溶剤蒸発によって潜熱が奪われ、温度が低下することにより、周囲の空気がその露点以下に冷却されて水分を凝縮し、白化現象を起こさせる。従って、高親水性塗料の塗装に関しては、塗装環境の相対湿度を50%RH以下、好ましくは40%RH以下に制御しなければならないという問題があった。

【0005】また、一方で吸湿性のない疎水性溶剤を希釈溶剤として配合するといった手法も採られるが、親水性樹脂の溶解を妨げることになり、多量の配合は困難でありその効果も小さい。さらに、高沸点の親水性溶剤を配合して溶剤蒸発に伴う吸湿を抑えるといった手法も採られる。しかし、この場合、樹脂自体、あるいはその溶

剤自身の親水性によりその効果もわずかであり、逆に乾燥後の塗膜からの溶剤の揮発量が少なく、高沸点溶剤の残留による塗膜の硬度、付着性、耐久性に問題を生じることになる。

【0006】この発明は、このような従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。すなわち、この発明の目的とするところは、高親水性塗料が有する欠点を克服し、高湿度環境下においても塗装手法を選ばず、塗膜白化の起こらない外観の良好な高親水性塗料組成物及びそれを用いた塗装方法を提供することにある。また、他の目的とするところは、硬度、密着性及び耐久性において問題の生じない塗膜が形成される高親水性塗料組成物及びそれを用いた塗装方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、塗装時及び成膜後の溶剤蒸発時に吸着する水分を、塗料に配合させる特定の成分により分解除去させることに着目した。そして、塗装手法を選ばず、幅広い湿度環境下でも高親水性塗料の塗装を可能とし、優れた外観、硬度、耐久性において問題のない塗膜が得られることを見出しこの発明を完成するに至った。

【0008】即ち、請求項1に記載の発明の高親水性塗料組成物は、親水性樹脂及び親水性溶剤を含む高親水性塗料に、前記一般式1で表されるオルソ酢酸エステルを含有する高親水性塗料組成物であって、高親水性塗料とオルソ酢酸エステルとの含有割合が重量比で100:1〜50であることを特徴とするものである。

【0009】また、請求項2に記載の発明の高親水性塗料組成物を用いた塗装方法では、前記請求項1に記載の高親水性塗料組成物を被塗装体に対して塗装し、被塗装体表面に白化が防止された塗膜を形成することを特徴とするものである。

【0010】以下、この発明について詳細に説明する。この発明に用いられる高親水性塗料に含有される親水性樹脂は、水溶性有機溶剤に溶解又は安定に分散するものを全て含む。この親水性樹脂を形成する単量体成分としては、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル1モルにε-カプロラク톤を1〜4モル付加させたブラクセルFA-1、FM-1、FM-4〔以上、ダイセル化学工業(株)製、商品名〕などのヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体、(メタ)アクリル酸メトキシエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシテトラエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシプロピレングリコールなどの低級アルコキシアルキレングリコール含有ラジカル重合性単量体、(メタ)アクリル酸グリシジル

などのエポキシ基含有ラジカル重合性単量体、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有ラジカル重合性単量体、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸などのラジカル重合性不飽和カルボン酸、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などがあげられる。

【0011】これら単量体のうち、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシアルキルのアルキル基の炭素数の少ないものが、親水性が高いため好ましい。また、低級アルコキシアルキレングリコール含有ラジカル重合性単量体のうち、アクリル酸メトキシエチレングリコールが、同じく親水性の点より好ましい。さらに、ラジカル重合性不飽和カルボン酸も親水性の点より好ましいが、特に(メタ)アクリル酸はさらに重合性の面で好ましい。そして、これら単量体の一種以上の重合体、又はこれらとこれら以外のラジカル重合性単量体とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などが使用される。

【0012】また、この発明の高親水性塗料は前記の親水性樹脂に加え、親水性メラミン樹脂硬化剤、例えばサイメル303、サイメル325、サイメル327〔以上、三井サイアナミッド(株)製、商品名〕、親水性尿素樹脂硬化剤、アルコール、フェノール、カプロラクタム、オキシムなどの活性水素化合物でマスクされたブロック化イソシアネート硬化剤などが併用されてもよい。

【0013】次に、高親水性塗料に含有される親水性溶剤とは、水に任意の比率で均一に溶解するものをいう。この親水性溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどの低級アルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、ホルムアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤などがあげられる。

【0014】これらのうち、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。これらは、水に対する無限の溶解性を有し、樹脂の溶解性が高く、しかも塗膜焼付けに適した蒸発速度と沸点を有するからである。

【0015】また、高親水性塗料に含有される親水性樹脂と親水性溶剤との含有割合は、重量比で0.5~80:99、5~20が好適である。親水性樹脂の含有割合が0.5未満あるいは親水性溶剤の含有割合が99.5を超える場合には、高親水性塗料の粘度が低くなりすぎ、塗膜にヨリ、タレが発生し易くなる。一方、親水性

樹脂の含有割合が80を超えるかあるいは親水性溶剤の含有割合が20未満の場合には、高親水性塗料の粘度が高くなりすぎ、塗膜のレベリング性が劣る。

【0016】スプレー塗料の場合、この親水性樹脂と親水性溶剤との含有割合は、重量比で10~45:90~55の範囲が好適である。親水性樹脂の割合が10未満では、塗膜のヨリ、タレとともに、スプレーによる気泡の巻き込みを生じやすい。一方、親水性樹脂の割合が45を超えると、スプレーによる塗料ミストの乾燥が早く、流動性が乏しくなり、塗膜のレベリング性が劣る。

【0017】次に、この発明において、高親水性塗料に含有されるオルソ酢酸エステルは、前記一般式化1に示されるものであり、具体的にはオルソ酢酸メチル、オルソ酢酸エチルである。そして、これらの1種単独、又は2種を併用して使用される。これらは共に親水性であり、親水性樹脂、親水性溶剤を十分に溶解し、塗料時及び塗膜の溶剤蒸発時に吸湿した水分と速やかに反応し、水を分解せしめる一種の脱水剤として作用する。

【0018】この際、オルソ酢酸メチルの場合は水との反応によりメタノールと酢酸メチルを生成し、オルソ酢酸エチルの場合は水との反応によりエタノールと酢酸エチルを生成し、これら生成物も親水性樹脂、親水性溶剤を溶解させる。これにより、乾燥後の塗膜の水分による白化が抑えられ、外観に優れ、かつ硬度、密着性、耐久性を低下させない塗膜が形成される。

【0019】一方、オルソ酢酸エステルのアルコキシ基の炭素数が3以上になると、室温付近の温度では水分との反応が速やかに起こらないために脱水剤としての機能が劣り、塗膜の白化に対しての効果は認められない。このように、脱水剤としての機能を十分に発揮できて塗膜の白化を防止できる化合物としては、前記一般式化1で示されるオルソ酢酸メチル又はオルソ酢酸エチルが最も好ましい。

【0020】またこの発明において、高親水性塗料とオルソ酢酸エステルとの含有割合は重量比で100:1~50である。高親水性塗料とオルソ酢酸エステルとの含有割合が100:1未満の場合は、相対湿度が高い環境下で塗装された際、吸湿された水分を分解するのに必要なオルソ酢酸エステル量が十分でなく、乾燥後の塗膜は白化を生じ易くなる。

【0021】一方、高親水性塗料とオルソ酢酸エステルとの配合割合が100:50を超える場合、オルソ酢酸エステル自身、及び生成物であるメタノール、エタノール、酢酸メチル、酢酸エチルの揮発性が高すぎる。このため、塗膜のレベリング性が劣り、特にオルソ酢酸メチルを単独で用いた際には、これ自身及び生成物が比較的低沸点であることから塗膜は表面のみの乾燥をし易く、塗膜の乾燥条件によっては溶剤の脱泡跡、ワキといった塗膜外観の不良を生じることがある。

【0022】なお、この発明の高親水性塗料組成物中の

親水性樹脂、親水性溶剤及びオルソ酢酸エステルの配合順序は、親水性樹脂にオルソ酢酸エステルを配合し、それに親水性溶剤を加える順序の他、いずれの順序であってもよい。

【0023】この発明において用いられる高親水性塗料には、親水性樹脂、親水性溶剤、オルソ酢酸エステル成分の他に顔料や硬化触媒、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤などの各種添加剤をも配合することができる。

【0024】次に、高親水性塗料組成物の塗装方法について説明する。この発明の塗装方法では、上記のような高親水性塗料組成物を被塗装体に対して塗装し、被塗装体表面に白化が防止された塗膜が形成される。この発明において用いられる高親水性塗料の塗装手法については特に制限はなく、エアースプレー法、回転霧化塗装法、静電塗装法、スピコート法、ロールコート法、フィルムアプリケーター法、バーコート法、フローコート法、浸漬塗装法、刷毛塗装法などが採用される。なお、スピコート法は、被塗装体上に塗料をのせ、被塗装体を回転させ、遠心力により被塗装体の全面に均一に塗膜を形成する方法である。また、フィルムアプリケーター法は、被塗装体上に塗料を注ぎ、逆凹状をなすフィルムアプリケーターの両端部を被塗装体上に押しつけながら手前に引いて塗装する方法である。

【0025】一般に、スプレー塗装が塗膜白化を生じ易く、特に高多湿環境下では、高親水性塗料のスプレー塗装は困難である場合が多い。これに対し、この発明の塗装方法によれば、高多湿環境下でも白化のない良好な外観を有する塗膜が得られる。従って、この発明では、高親水性塗料組成物をスプレー塗装法により霧化状態にして塗装する塗装方法に好適である。

【0026】塗装の対象となる被塗装体は、特に限定されず、例えばポリカーボネート板、ガラス板、ポリメチルメタクリレート板などの透明板やその他の樹脂材料、ガラス材料、鋼板材料などの金属材料、陶磁器材料などがあげられる。

【0027】また、この発明において用いられる高親水性塗料の塗装環境についても特に制限はなく、通常の塗装ブースがそのまま使用できる。この発明では、特に相対湿度が90%RH程度の高湿度環境下における塗装も可能である。塗装環境温度は特に塗膜の白化とは関係はないものの、15℃以下の塗装環境下では塗膜のレベリング性が劣る傾向があり、15℃から35℃、望ましくは20℃から30℃の塗装環境温度が好ましい。

【0028】加えて、この発明において用いられる高親水性塗料の乾燥、焼付硬化条件は50～180℃の温度範囲において5～60分間程度が好適である。但し、硬化剤にメラミン樹脂を用いた場合には120～180℃の温度範囲が適当である。また、ブロック化イソシアネートを用いた場合にはブロック化剤の解離温度に合わせ

て硬化温度を設定するが、通常140～180℃で10～60分間が適当である。また、樹脂基材上での乾燥焼付の場合は基材の熱変形温度以下での硬化温度の設定が必要である。

【0029】

【実施例】次に、合成例、実施例（塗料組成物の製造、塗装方法）及び比較例により、この発明をさらに具体的に説明する。なお、塗膜性能は以下の方法により測定した。

（1）塗膜白化性

完成塗膜の白化の有無を目視により確認し、完成塗膜の10%以上の面積に白化が認められるものを×、10%未満の面積にわずかも白化が認められるものを△、全く白化が認められないものを○とした。

（2）塗膜レベリング性

完成塗膜のレベリング性を目視により確認し、塗膜の平滑性が劣るものを×、完全に平滑な塗膜を○とした。

（3）塗膜硬度

JIS K-5400(1990)8.4.2手かき法により測定を行った。

（4）密着性

JIS K-5400(1990)8.5.2替盤目テープ法により測定を行った。

（5）耐久性

メタノールをガーゼにしみ込ませ、塗膜に往復10回のラビング（摩擦）を行い、塗膜がわずかも溶解するものを×、全く溶解しないものを○とした。

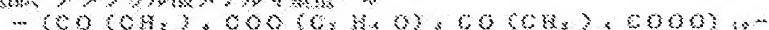
（合成例1、親水性樹脂溶液A-1の合成）攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートを備えたフラスコ中に、エチレングリコールモノエチルエーテル42重量部、メチルイソブチルケトン18重量部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら加熱攪拌した。そして、120℃に達してから、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20重量部、ジメチルアクリルアミド16重量部、アクリル酸2重量部及びパーブチルO【日本油脂（株）製、商品名、トープチルベルオキシ2-エチルヘキサノエート】2重量部からなるモノマー混合物を2時間を要して滴下した。

【0030】滴下終了後、さらに2時間加熱攪拌を続けた後冷却し、加熱残分40%のランダム共重合体である樹脂溶液A-1を得た。この樹脂はモノマー構成単位の構造から、親水性樹脂であることが明らかであるが、樹脂溶液中の溶剤を除去後、エタノール中に樹脂を投入したところ容易に溶解したことからA-1は親水性樹脂であることが確認された。

（合成例2、親水性樹脂溶液A-2の合成）合成例1の合成で用いた反応器にエチレングリコールモノメチルエーテル50重量部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら加熱攪拌した。70℃に達してから、エチレングリコールモノメチルエーテル10重量部、下記一般式2で表

されるポリメリックペルオキシド2重量部、N-メチロールアクリルアミド5重量部、ジメチルアクリルアミド10重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル8重量部からなるモノマー混合物を2時間を要して滴下し、さらに2時間反応を行った。

【0031】その後さらに、エチレングリコールモノメチルエーテル10重量部、メタクリル酸メチル4重量部、*



【0033】(合成例3、親水性樹脂溶液A-3の合成) 合成例1で用いた反応器にプロピレングリコールモノメチルエーテル50重量部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら加熱攪拌した。そして、85℃に達してからプロピレングリコールモノメチルエーテル10重量部、1-ブチルペルオキシオクタノエート1、5重量部、1-ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート1、5重量部、N-メチロールアクリルアミド2、5重量部、ジメチルアクリルアミド12重量部、メタクリル酸メチル7重量部からなるモノマー混合物を2時間を要して滴下し、さらに7時間反応を行った。

【0034】その後さらに、110℃まで加熱してプロピレングリコール10重量部、アクリル酸0、5重量部、メタクリル酸メチル5重量部からなるモノマー混合物を30分を要して滴下した。その後、7時間反応を行った後冷却し、加熱残分30%のグラフト共重合体である親水性樹脂A-3を得た。

(実施例1、高親水性塗料組成物の製造例) 合成例1、合成例2及び合成例3で得られた親水性樹脂に、硬化剤、硬化触媒をそれぞれ固形分比で表1に示す配合割合にて混合し、得られた塗料100重量部に対し、オルソ酢酸エステルを表1に示す配合割合にて混合した。さらに、得られた溶液を表1に示す希釈剤を用いてフールドカップNo. 4にて20℃の温度で20秒となるように希釈し、高親水性塗料を調製した。

【0035】例えば、高親水性塗料B-1を次のようにして製造した。すなわち、親水性樹脂溶液A-1を200重量部(樹脂固形分80重量部)、サイメル325を25重量部(固形分20重量部)、PTSAO、5重量部をエチレングリコールモノメチルエーテル4、5重量部に溶解させた硬化触媒溶液を5重量部、オルソ酢酸メ

*部、アクリル酸1重量部からなるモノマー混合物を30分を要して滴下した。そして、75℃で5時間反応を行った後冷却し、加熱残分30%のブロック共重合体である親水性樹脂溶液A-2を得た。

【0032】

【化2】

チルを3重量部混合した。そして、エチレングリコールモノメチルエーテルでフールドカップNo. 4にて20℃の温度で20秒となるように希釈し、高親水性塗料B-1を得た。この高親水性塗料B-1は、高親水性塗料とオルソ酢酸メチルとの配合割合が重量比で100:

1、親水性樹脂と親水性溶剤との含有割合が重量比で43:57であった。その他、高親水性塗料B-2~B-12を同様にして表1に示す組成で調製した。それら高親水性塗料中の親水性樹脂と親水性溶剤との含有割合を表1に示した。

【0036】なお、表1中の商品名、略号は次を意味し、希釈溶剤の特性を以下に示す。

サイメル325:三井サイアナミッド(株)製、商品名、親水性メラミン樹脂硬化剤、樹脂固形分80%

サイメル303:三井サイアナミッド(株)製、商品名、親水性メラミン樹脂硬化剤、樹脂固形分100%

PTSA:パソトルエンスルホン酸1水和物、純度100%

エチレングリコールモノメチルエーテル:親水性溶剤、沸点125℃

エチレングリコールモノエチルエーテル:親水性溶剤、沸点135℃

プロピレングリコールモノメチルエーテル:親水性溶剤、沸点120℃

メチルイソブチルケトン:親水性溶剤、沸点116℃

ジエチレングリコールモノブチルエーテル:高沸点親水性溶剤、沸点230℃

トルエン:疎水性溶剤、沸点111℃

【0037】

【表1】

高親水性塗料	親水性樹脂 (固形分 重量部)	硬化剤 (固形分 重量部)	硬化触媒 (固形分 重量部)	オルソ酢酸エステル (重量部/対 塗料100重量 部)	希釈溶剤	親水性 樹脂： 親水性 溶剤
B-1	A-1 80	911/325 20	PTSA 0.5	オルソ酢酸ノル 1	エチレングリコール モノエチルエーテル	43 : 57
B-2	A-1 90	911/303 10	PTSA 0.5	オルソ酢酸エチル 20	エチレングリコール モノエチルエーテル	48 : 57
B-3	A-2 100	—	PTSA 0.3	オルソ酢酸ノル 3	エチレングリコール モノエチルエーテル	25 : 75
B-4	A-2 90	911/303 10	PTSA 0.5	オルソ酢酸ノル 15	エチレングリコール モノエチルエーテル	25 : 75
B-5	A-2 100	—	PTSA 0.3	オルソ酢酸エチル 50	エチレングリコール モノエチルエーテル	27 : 73
B-6	A-2 100	—	PTSA 0.3	オルソ酢酸エチル 20	ノルイソブチル ケトン	13 : 87
B-7	A-3 100	—	PTSA 0.3	オルソ酢酸ノル 10	プロピレングリコール モノエチルエーテル	18 : 82
B-8	A-1 80	911/325 20	PTSA 0.5	—	エチレングリコール モノエチルエーテル	30 : 70
B-9	A-1 90	911/303 10	PTSA 0.5	—	エチレングリコール モノエチルエーテル	26 : 74
B-10	A-1 90	911/303 10	PTSA 0.5	—	トルエン	20 : 80
B-11	A-2 100	—	PTSA 0.3	オルソ酢酸エチル 0.5	エチレングリコール モノエチルエーテル	25 : 75
B-12	A-3 100	—	PTSA 0.3	オルソ酢酸ノル 55	ノルイソブチル ケトン	16 : 85

【0038】表1に示したように、高親水性塗料B-1～B-7はこの発明の塗料組成物である。そして、親水性樹脂と親水性溶剤との含有比率は、重量比で13～43 : 87～57である。

【0039】これに対し、高親水性塗料B-8～B-12は、オルソ酢酸エステルが含有されていないか、又はその含有量が塗料100重量部に対して1重量部未満もしくは50重量部を超えるものであり、本発明の範囲外 40

(実施例2～11、比較例1～7)次に、ポリカーボネ

ート板上、又はガラス板上に表1に示す高親水性塗料を表2に示す各塗装温度環境下で乾燥膜厚が10μmとなるようにスプレー塗装を行った。そして、同環境下で10分間セッティングを行った後、125℃で40分間加熱乾燥させて試験片を得た。得られた試験片について塗膜外観、塗膜物性を調べた。その結果を表2に示す。

【0040】なお、表2中の略号は次の意味を表す。

PC：ポリカーボネート

【0041】

【表2】

	高親水性塗料	塗膜環境 温度湿度	塗膜 基材	白化 性	レベ リ 性	硬度	密着性	耐久 性
実施例 2	B-1	20℃、56%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 3	B-2	25℃、68%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 4	B-3	20℃、56%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 5	B-3	20℃、56%RH	PS	○	○	H	100/100	○
実施例 6	B-3	25℃、72%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 7	B-4	25℃、72%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 8	B-5	25℃、72%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 9	B-6	30℃、86%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 10	B-6	30℃、86%RH	PC	○	○	H	100/100	○
実施例 11	B-7	35℃、72%RH	PC	○	○	H	100/100	○
比較例 1	B-8	20℃、56%RH	PC	×	○	H	100/100	○
比較例 2	B-9	20℃、56%RH	PC	○	○	B	60/100	×
比較例 3	B-9	25℃、72%RH	PC	×	○	B	60/100	×
比較例 4	B-10	25℃、57%RH	PC	△	×	H	100/100	○
比較例 5	B-11	20℃、56%RH	PC	△	○	H	100/100	○
比較例 6	B-11	20℃、56%RH	PS	△	○	H	100/100	○
比較例 7	B-12	25℃、72%RH	PC	○	×	H	100/100	○

【0042】表2に示したように、実施例2～11の高親水性塗料組成物を用いた塗装方法によれば、高湿度環境下でも、塗膜白化が防止されるとともに、塗膜のレベリング性も良好である。しかも、塗膜の硬度、密着性及び耐久性にも優れている。

【0043】それに対して、比較例1においては、オルソ酢酸エステルを含有していないために塗膜の白化が生じた。比較例2においては、オルソ酢酸エステルを含有しなくとも高沸点の親水性溶剤を希釈溶剤として使用することにより塗膜の白化は抑えられるものの、比較例3においては、さらに高湿度環境下での塗装を行った際には塗膜の白化が生じる。これら比較例2及び比較例3では、共に乾燥後の塗膜内への高沸点溶剤の残留により塗膜硬度、密着性、耐久性が劣っている。

【0044】比較例4においてはオルソ酢酸エステルを含有せず、吸湿性のない疎水性溶剤を希釈溶剤として使用することですでに白化は抑えられるものの、疎水性溶剤の親水性樹脂への溶解性が劣ることにより塗膜のレベリング性が劣っている。比較例5及び比較例6においては、高親水性塗料に対するオルソ酢酸エステル配合量が100:1未満となっており、これに伴い塗膜の白化が十分に抑えられていない。比較例7においては高親水性塗料に対するオルソ酢酸エステル配合量が100:50を超えており、塗膜のレベリング性が劣り、加えて塗膜にフキが発生している。

【0045】なお、前記実施例より把握される請求項1

外の技術的思想を、効果とともに以下に記載する。

(1) 親水性樹脂と親水性溶剤の含有割合が重量比で10～45:90～55であることを特徴とする請求項1に記載の親水性塗料組成物。このように構成することにより、スプレー塗装時における気泡の巻き込みや乾燥を防止して、外観などの物性に優れた塗膜を形成することができる。

(2) 高親水性塗料組成物をスプレー塗装法により固化状態にして、被塗装物に対して塗装を行うことを特徴とする請求項2に記載の高親水性塗料組成物を用いた塗装方法。この構成により、相対湿度が90%という高多湿環境下であっても塗装が可能で、得られる塗膜は白化がなく、外観や耐久性に優れている。

【0046】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明によれば、次のような優れた効果を奏する。すなわち、請求項1に記載の発明によれば、塗装時及び成膜後の溶剤蒸発時に吸着する水分を分解除去することにより、塗膜白化の起こらない外観の優れた塗膜が得られる。しかも、硬度、密着性及び耐久性において問題の生じない塗膜が形成される。

【0047】請求項2に記載の発明によれば、高湿度環境下であっても、被塗装体表面に白化が防止され、外観の良好な塗膜が形成される。従って、この発明によれば、特に優れた塗膜外観が要求される家電製品、建築外装材、自動車部品などの分野において、その効果を十分

に発揮することができる。